

A. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-106448

(43)Date of publication of application : 07.05.1991

(51)Int.Cl.

B01J 47/12

C08L 25/04

(21)Application number : 01-240875

(71)Applicant : MATSUKUMA YASUHIRO

MATSUKUMA TOSHIHIRO

MATSUKUMA KUNIHIRO

(22)Date of filing : 19.09.1989

(72)Inventor : MATSUKUMA YASUHIRO

MATSUKUMA TOSHIHIRO

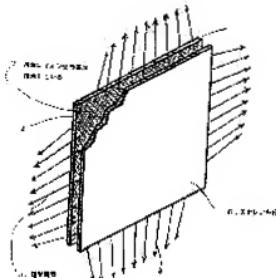
MATSUKUMA KUNIHIRO

(54) ELECTRIC FIELD ION EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electric field ion exchanger capable of inexpensively and safely separating and purifying a water-soluble substance within a short time by bonding an ion exchange group to the surface of a flat plate composed of a high-molecular compound through a covalent bond and superposing some flat plates thus treated one upon another at a definite distance.

CONSTITUTION: An ion exchange group such as a sulfonic acid group is bonded to the surface of a flat plate 1 composed of a high-molecular compound such as polystyrene through a covalent bond. Some flat plates thus treated are superposed one upon another at a definite distance in distilled water to form an ion exchanger having electric fields. When a uniform equal electric field is applied to the electric field ion exchanger thus obtained, the separation and purification of water-soluble matter, protein or nucleic acid can be easily performed inexpensively and safely within a short time.



⑫ 公開特許公報 (A) 平3-106448

⑬ Int. Cl.

B 01 J 47/12
C 08 L 25/04

識別記号

G
L E J

序内整理番号

8017-4 G
7445-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電界イオン交換体

⑯ 特願 平1-240875

⑰ 出願 平1(1989)9月19日

⑱ 発明者 松熊泰浩 東京都墨田区立川3丁目1-9 六和ハイツ301号
 徳島県徳島市川内町大松885-4

⑲ 発明者 松熊敏浩 茨城県多賀郡十王町大字伊郎2634-40

⑳ 出願人 松熊泰浩 東京都墨田区立川3丁目1-9 六和ハイツ301号
 徳島県徳島市川内町大松885-4

㉑ 出願人 松熊敏浩 茨城県多賀郡十王町大字伊郎2634-40

明細書

1. 発明の名称

電界イオン交換体

2. 特許請求の範囲

1-イ) ポリスチレン等の高分子化合物の平板1の表面にスルホン化基等のイオン交換基2を共有結合させる。

一口) それら両枚かの平板を、層留水等の中での接觸面が一定の距離になるように、重ね合わせる。以上の如く構成された、電界3を有するイオン交換体。

3. 発明の詳細な説明

1) 工業上の利用分野

この発明はイオン交換基の結合したポリスチレン等の平板を重ね合わせることによって電界を発生させ、イオン交換させる器具に関するものである。

水中で、これら平板を重ね合わせると、平板端の切口付近の隙間の隙に対して垂直方向に、電界が発生するので、これに打ち附つて様々な電界を

作用さなるか、低濃度の硫酸、硝酸、弱酸解質溶液のクーロン力等によって、水溶性無機物質の分析、分離及び精製を行うことが出来る。この分離精製法は、電子力関連分野、化学工業、医薬品業等、いろいろな分野に応用が期待される。

2) 既知の技術

既知のイオン交換体は粒子状であり、粒子には貴金属を広げる目的で、無数の丸、切れ刃、鋸け目があるため、その表面のイオン交換基はあらゆる方向を向いており、その配列には方向性がない。そしてイオン交換基はその反対符号のイオンとイオン結合している。イオン交換においては、このイオン結合を切ることが必要である。イオン結合はイオンとイオンがクーロン力でむすびついているが、距離は八(オングストローム)程度と非常に小さいので、そのクーロン力は非常に大きくなる。そのため、一般に、イオン交換体のイオン交換基に結合しているイオンをひっかけたり、飛ばしたりする。すなわち交換するためには大きなクーロン力が必要となる。このためには、高濃度

特開平3-106448 (2)

の強電解質溶液、強酸、強塩基水溶液のケーロン力を使用する。

強イオン交換体の利点は、それぞれ H⁺、OH⁻等は電気分解的にイオンを吸着することができ、強力なイオン結合故に、非常に交換容量が大きいことである。欠点はそのイオン結合を切断するとき、非常に大きな力が必要であり、高濃度の強電解質溶液、強酸、強塩基水溶液のケーロン力を使用しなければならないため、非常に使い辛いことである。

従来より、イオン交換膜はその選択性的イオン透過性によって、電気透析法、蒸留透析法及び電解法に利用されている。主として食塩製造店とか、食塩電解によるクロロ・アルカリ製造技術として使用されている。このようにイオン交換膜の選択性的イオン透過性は広範囲に利用されているが、吸着や脱着による分離装置には使用されていない。

イオン交換膜の膜厚は、0.2mm程度と非常に薄く、孔径は5Å～1000Åと非常に小さいので、可動イオンの通す、すなわち保持イオン量は多

本に少ない。それ故、実際上、イオン交換膜での分離精度は非常に餘裕が悪く、イオン交換膜として使用するのは困難である。

(3) 免税が解決しようとする問題点
一イ) 強イオン交換体の利益である交換容量の大きいことはできるだけ、そのまま残して置くことが必要である。

一口) その欠点は、イオン結合の切断のために、一般に、高濃度の強電解質溶液、強酸、強塩基を使用しなければならないことにある。この欠点をなくすことが望ましい。

これら、水溶液の取り扱いは一般的に難しく、危険でもあり、熟練を要する。高濃度液体クロマトグラフ等のパイプ、ポンプ等の機械的処理において、固形、液が詰り、簡単に取り扱うことは困難である。又、大量に使用するので、高価なものになる。

一ハ) 電界等の電気エネルギー又は熱エネルギーで分離装置ですれば誰もが簡単に取り扱うことができる、安全である。

4) 同様なを解決する手段

Debye-Hückel の理論によれば、電荷密度は完全に解離しており、荷符号のイオン間の作用、すなわちイオン-水分子は濃度に逆比例することが分かれている。例えば、NaCl のような 1-1 の塩の 1.0×10⁻³M 濃度におけるイオン-水分子の半径は約 300Å とかなり大きいことが知られている。イオン間の引力としては、ケーロン力だけが重要であり、他の分子間力は無視され、そのイオン間の吸引ボテンシャルエネルギーは電荷密度に比べて小さいためである。電荷イオン交換体の問題には可動イオンとして荷符号のイオンしか存在しない。荷符号のイオンは、必然的に反応するので、イオン間の距離、すなわちイオン-水分子は非常に大きくなることが予想される。

そのため、イオン交換基のついた平板を重ねると、平板の狭い間は空間ではイオン交換基の数よりも少い数の可動イオンしか存在しないことが考えられる。フリーのイオン交換基が一定の濃度で、並ぶことになる。このフリーのイオン交換

基はいろんな方向をとることができ、一定の面積密度を持つことが推測できる。この面積密度で、平板のエッジ附近に一定の電界が生じることが理論的に計算される。この電界は面積密度で比例し、この平板の幅、幅、面積の大きさの比によって、決まる一定の大きさのものである。

このことを以下図面で説明する。ポリスチレン等の高分子化合物の平板(正方形)1の表面にスルホン化基等のイオン交換基2を共有結合させ、それら2枚の平板を、蒸留水等の中で平板間が一定の距離になるように、重ね合せる。

この時、図の加く、電界電場3が発生する。

これら電界電場の大きさはほぼ等しいものである。

重ね合わない平板表面にはイオン交換基は結合されなくて良い。

電荷イオン交換体においても、水溶性無機物質のイオン交換は一般に、強イオン交換基によって電気分解的に行われる。その交換容量は可動イオンの数によって決まるが、可動イオン数は平板のイオン交換基の数に比例するので、大きくなるこ

特開平3-106448 (3)

とが可能である。すなわち、平板の面積を大きくすれば良いから、交換容量は容量に大きくすることが出来る。

5) 作用

一(イ) この平板に平行に電界電界以上の一定な電圧をかけることによってイオン交換できる。この電界電界は $0 \sim 160V/cm$ 位と小さくすることもできるので、誰でも、容易に水溶性酸化物の分析、分離精製ができる。

一(ロ) 小型のエレキルギー又は水流の圧エキルギーによって、イオン交換できる。

これによって、更にイオン交換の新しい用途が見いだされる。例えば、ガスクロのように昇温分析、分離精製などである。

一(ハ) 固界電界によるクーロン力以上の濃度梯度を利用してのクーロン力によってイオン交換できる。電界イオン交換体は高濃度体クロマトグラフィに適用でき、安全に、簡単に分析、分離精製することが可能となる。

二(ニ) 交換容量はイオン交換基の数に比例するの

で、原理的に複数に増やすことが出来る。平板電界イオン交換体の枚数、層、膜、開孔の長さを増やすことによって、又、そのプラスチックの種類を電荷密度の高いものに変えることによって、大容量電界イオン交換体を作ることが出来る。

それ故、大量の分離精製が可能となる。

一(ホ) 咸水のイオン強度によるクーロン力と固界電界による Na^+ のクーロン力が等しいとき、 Na^+ は固界イオン電界イオン交換体に保持されず、そのまま、通過する。このように海水のイオン強度によるクーロン力と固界電界による Na^+ のクーロン力が等しいものを作ると、海水の主成分である $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ の影響はなくなる。この時、 UO_2^{2+} は2価イオンであるので保持される。

それだけ、 UO_2^{2+} のクーロン力が大きいのである。これらのことによって、海水からのウランの採取も夢ではないと思われる。

6) 実施例

【実施例一】

第1図におけるように、厚さ2mmのポリスチ

レン板から厚さ2×幅1.0×横1.0mmの平板2枚を切り出す。90°Cの9.8%濃硫酸の中に入れ、複数することによって、2時間、一様に反応させ、スルホン酸基を3を導入する。水洗し、これら平板を純粞水の人った容器に入れ、超音波洗浄装置で、超音波をかけることによって脱気しながら、平板間の隙間を一定に、直ね合わせることによって、繊維及び横棒の4万方向において全ての電界電界がほぼ等しい正方形型隔イオン電界イオン交換体ができ上がる。

【実施例二】

厚さ2mmのポリスチレン板から厚さ2×幅2.0×横1.0mmの平板12枚を切り出す。全部の平板の中心部にドリルで、直径3mmの穴を開け、切り屑、ゴミを良く取り除く。90°Cの9.8%濃硫酸の中に入れ、複数することによって、2時間、一様に反応させ、スルホン酸基を導入する。水洗し、これら平板を純粞水の人った容器に入れ、超音波洗浄装置で、超音波をかけることによって脱気しながら、最初に作っていた孔にケ

ミカル・ボルト(M-3)をはめて、平板間の隙間を一定にする。

固界イオン電界イオン交換体ができ上がる。

これを強酸性染料固定液であるメチレンブルーの分離精製に使用すると、一様な電界電界120V/cm(この時、平板間の隙間は0.1mmである)で溶出してくれる所以精製することができた。

又、強酸性イオン交換樹脂では溶出してこない0.1M酢酸で洗浄してくるので精製できる。

このようにして強酸性物質の分析、分離精製が出来る。

【実施例三】

厚さ2mmのポリスチレン板から厚さ2×幅2.0×横1.0mmの平板12枚を切り出す。全部の平板の中心部にドリルで、直徑3mmの穴を開け、切り屑、ゴミを良く取り除く。これにクロロジメチルエーテルを無水塩化アルミニウムの触媒で反応させてクロロメチル化し、更にジメチルアミノエタノールと反応させて第四アンモニウム

特開平3-106448 (4)

基を導入する。水洗し、これらは平板を組合水の入った容器に入れ、組合後浄水槽で、組合水をかけることによって脱気しながら、最初に作っていった孔にケミカル・ボルトをはめて、平板間の隙間を一定にしたもののが陰イオン電界イオン交換体である。

【実施例-4】

【実施例-2】または【実施例-3】の様に電界イオン交換体を作製し、色々の濃度を変えることができる粗粒状中に電界イオン交換体を墨水、または各種水溶液の濃度を算えて溶出することによって、分析、分離精製する。

【実施例-5】

【実施例-2】又は【実施例-3】におけるポリスチレン平板の代わりに、A B S樹脂平板を使用し、【実施例-2】又は【実施例-3】のごとく、処理することによって、陽イオン又は陰イオン電界イオン交換体を作製する。これらはA: B: S = 1: 1: 1の時、ポリスチレン電界イオン交換体のはば1/3の粗粒電界を有する。

2枚か、致10枚のポリスチレン等の粗粒平板にスルホン化基あるいは第四アンモニウム基等のイオン交換基を導入する。これを4方向からプラスチックのクリップで止めて、一定の間隔の電界イオン交換体が出来上がる。

【実施例-6】

平板に一定の直徑の円筒状の孔をあけ、その後イオン交換基を結合させることで、膜型電界イオン交換体を作れる。

ポリスチレンの分厚い板(1 cm以上)の中に細い網目等の金属の網(0.1 mm)を直角による織合製法に入れる。その後電気分解(電解浴槽)で取り除き、一定の孔を作る。

織合製法の場合、電動ドリルで孔を開ける。次に不溶性にてて、クロルスルホン酸、重碳酸あるいは角鉛硫酸等により、スルホン化し、陽イオン電界イオン交換体とする。第四アンモニウム基を導入することによって陰イオン電界イオン交換体とする。

電界電基を計算すると、0.5~0.7となる。

【実施例-6】

【実施例-2】又は【実施例-3】におけるポリスチレン平板の代わりに、ステレンとメタクリル酸メチル等の共重合樹脂平板を使用し、【実施例-2】又は【実施例-3】のごとく、反応しない組合せることによって、陽イオン又は陰イオン電界イオン交換体を作製する。これらはステレン: メタクリル酸メチル=1: 1の時、ポリスチレン電界イオン交換体のはば1/2の粗粒電界を有する。

又、ステレン: メタクリル酸メチル=1: 2の時、ポリスチレン電界イオン交換体のはば1/3の粗粒電界を有する。

【実施例-7】

2枚のポリスチレン等の粗粒平板にスルホン化基あるいは第四アンモニウム基等のイオン交換基を導入する。これを一定のすきまを取るようぐらうと並んでプラスチックの紐でとめる。この時、円筒状の電界イオン交換体ができる。

【実施例-8】

直徑2 mmのポリスチレン板から直徑10 mmの円板12枚を切り出す。全部の円板の中心部にドリルで、直徑3 mmの穴をあけ、切り落、ゴミを良く取り除く。90℃の90%硫酸水の中に入れる。処理することによって、2時間、一様に反応させ、スルホン化基を導入する。水洗し、これら円板を組合水の入った容器に入れ、組合後浄水槽で、組合水をかけることによって抜きしながら、最初に作っていた孔にケミカル・ボルトM3をはめて、平板間の隙間を一定にする。円板型陽イオン平板電界イオン交換体ができ上がる。同時に、第四アンモニウム基を導入することによって円板型陰イオン電界イオン交換体ができる。これらの電界イオン交換体はイオン強度

特開平3-106448 (5)

によるクーロン力で分離精製を行うことが出来る。

【実施例一】

高分子等に不活性な、すなわち、イオン交換基のつきにくい樹脂、例えばシアノアクリレート樹脂等をポリスチレン平板に接着、もしくはグラフト重合させ、その後イオン交換基を導入することによって、平板間隔の厚さを一定にした境界イオン交換体を作製できる。

②) 発明の効果

電解イオン交換体に一様な等電点をかけることによって、水溶性物質の分離精製を誰でも、容易に、短時間で、安価に、安全に行えるようになるだろう。

大容量電解イオン交換体を使えば、誰でも簡単に、大量の水溶性物質の分離精製を行うことが出来るだろう。

電解子工学高通のバイオテクノロジーにおいて、蛋白質、核酸等の分離精製に多大の労力と時間及び高度な熟練を要するのが問題となっている。このバイオテクノロジーに於ける問題点の解決に

役立つことが期待される。

又本のイオン交換樹脂に替えて、高通液体クロマトグラフィーを行うとは、今まで困難であった、水溶性物質の分析、分離精製が容易になるだろう。

樹木中に一番多く存在しているNa⁺イオンは自由に通し、2価イオンは吸着する選択性電解イオン交換体によって、無尽蔵にあると言われている海水からのウランの採掘も可能になることが考えられる。

電解イオン交換体は簡単に、短時間で、安価に使用できるので、今後開拓となるであろう、放射性物質廃液から放射性物質の回収に有用と考えられる。例えば、高通液体クロマトの燃料となるアルトニウムの分離精製において放射性液体中放射性濃度が問題となるが、ここに、通り易い使用可能であり、操作性の簡単な境界イオン交換体の有用性が見いだされる。

4. 図面の簡単な説明

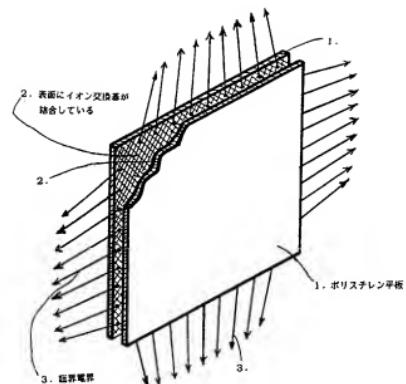
第1図は本発明の部分断面構造図である。

1はポリスチレン等のプラスチック平板

2は平板表面にイオン交換基が共有結合している

3は相界面

特開平3-106448 (6)



第1図